

⑤

Int. Cl. 2:

C 11 D 1-00

C 11 D 11-00

① BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 06 410 A1

⑪

Offenlegungsschrift 24 06 410

⑫

Aktenzeichen:

P 24 06 410.6

⑬

Anmeldetag:

11. 2. 74

⑭

Offenlegungstag:

21. 8. 75

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑤

Bezeichnung:

Lagerbeständiger, leichtlöslicher Waschmittelzusatz und Verfahren zu dessen Herstellung

⑦

Anmelder:

Henkel & Cie. GmbH, 4000 Düsseldorf

⑧

Erfinder:

Boeck, Alexander, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf;
Jung, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 4010 Hilden; Ilc, Vlado, Dipl.-Ing.,
4000 Düsseldorf

24 06 410 A1

4000 Düsseldorf, den 6. Februar 1974
Henkelstraße 67

Henkel & Cie GmbH
Patentabteilung
Dr. Wa/Zi

2406410

p a t e n t a n m e l d u n g

D 4834 a

"Lagerbeständiger, leichtlöslicher Waschmittelzusatz
und Verfahren zu dessen Herstellung"

Aus dem belgischen Patent 707 285 (entsprechend niederländischer Patentanmeldung 139 356 bzw. österreichischem Patent 298 642) sind Waschmittel mit einem Gehalt an Granulaten bekannt, wobei diese Granulate aus einem extrudierbaren Feststoff und einer darin eingebetteten, gegen Zersetzung geschützten Substanz bestehen. Als gegen Zersetzung zu schützende Substanzen werden optische Aufheller, Germicide, Enzyme, Duftstoffe und Bleichaktivatoren genannt, Stoffe also, die gegen Luftsauerstoff, Feuchtigkeit, Alkalien oder Bleichmittel nicht unbegrenzt beständig sind. Die zur Einbettung verwendeten, extrudierbaren Schutzstoffe bestehen z.B. aus Fettsäuren, Polyglykolen, Seife und anderen anionischen und insbesondere nichtionischen Tensiden sowie mit Wasser gequollener Stärke, Gelatine und Cellulosederivaten. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Haltbarkeit und die Lösungseigenschaften derartiger Granulate in vielen Fällen nicht befriedigen. So ist die Schutzwirkung wasserlöslicher bzw. wasserdampfdurchlässiger Einbettungsmaterialien, z.B. von Polyglykolen, Cellulose- und Stärkederivaten sowie Tensiden bei Verwendung von Enzymen und insbesondere Bleichaktivatoren meist zu gering, sofern das Waschmittel gleichzeitig bleichend wirkende Verbindungen, z.B. Perborate, enthält. Wasserunlösliche bzw. gegen Wasserdampf undurchlässige Hüllsubstanzen, wie Fettsäuren oder Fettalkohole, werden in kalten bzw. mäßig warmen Waschlaugen, z.B. solchen unterhalb 60° C, nicht oder nur sehr langsam gelöst, so daß der eingebettete Wirkstoff nicht im erforderlichen Maße bzw. in der für einen Waschprozeß zur Verfügung stehenden Zeit freigegeben wird. Die ungelösten Partikel setzen sich auf dem gewaschenen Textilgut ab und führen zur Fleckenbildung.

509834/1007

- 2 -

- 2 -
In der DAS 1 162 967 wird angegeben, daß man Bleichaktivatoren durch einen Überzug aus Fettsäuren, Polyglykolen, wasserlöslichen Polymeren, Fettalkoholen und Fettsäurealkanolamiden gegen Zersetzung in bleichmittelhaltigen Waschmitteln schützen kann. Ein wirksamer Schutz wird jedoch nur erreicht, wenn, wie vorstehend beschrieben, wasserundurchlässige Hüllmaterialien verwendet werden und die Einhüllung der Partikel vollständig ist. Es ergeben sich bei dem Inlösungbringen die gleichen Schwierigkeiten wie vorstehend geschildert.

Die DOS 2 138 584 beschreibt ein Bleichhilfsmittel, das aus kugel- bis tröpfchenförmigen Partikeln mit einem Gehalt an Fettsäuren, wasserlöslichen Polyglykolen und einem darin eingebetteten Bleichaktivator besteht und das durch Versprühen des geschmolzenen Gemisches mittels einer Zerstäuberscheibe oder einer Düse erhältlich ist. Diese Produkte weisen eine hohe Lagerbeständigkeit auf und sind in warmen Waschlauge n ausreichend gut löslich. Im Fein- bzw. Kaltwaschbereich, d.h. bei Temperaturen unterhalb 40 - 50° C, kann es jedoch vorkommen, daß größere bzw. zusammenhängende Partikel bei verhältnismäßig kurzen Waschzeiten nicht vollständig gelöst werden. Es bestand daher die Aufgabe, ein geeignetes Hüllmaterial zu entwickeln, das den eingebetteten Wirkstoff auch bei ungünstigen Lagerbedingungen wirksam gegen Zersetzung schützt und bereits bei niedrigen Temperaturen innerhalb kurzer Zeit zu einer vollständigen Auflösung des Granulats und Freigabe des Wirkstoffes führt.

Gegenstand der Erfindung ist ein lagerbeständiger, leichtlöslicher Waschmittelzusatz in Teilchenform, der einen die Wasch-, Bleich- oder biocide Wirkung verstärkenden, in ein Hüllmaterial eingebetteten Wirkstoff enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß das Hüllmaterial zu

- A) 20 - 70 % aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Fettsäuren und Fettalkohole mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30 °C,

B) 10 - 50 % aus mindestens einer wasserlöslichen Verbindung aus der Klasse der Polyglykole und der nichtionischen und anionischen Waschaktivsubstanzen

C) 1 - 40 % aus mindestens einer wasserlöslichen Verbindung aus der Klasse der nativen oder partiell abgebauten Stärke, Stärkeäther und Stärkeester besteht, wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente A : B 5 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 3 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

Geeignete Fettsäuren, die in der unter A genannten Komponente vorliegen, sind gesättigte Fettsäuren und gesättigte Hydroxyfettsäuren mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen sowie deren Gemische, wie Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin-, Behen- und Lignocerinsäure sowie die Oxystearin- und Dioxystearinsäure. Sofern Gemische aus natürlich vorkommenden bzw. hydrierten Fettsäuren verwendet werden, können diese auch gesättigte Fettsäuren mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen bzw. ungesättigte Fettsäuren, z.B. Ölsäure, enthalten, jedoch soll der Anteil der niedermolekularen bzw. ungesättigten Säuren weniger als 20 Gew.-% und insbesondere weniger als 10 Gew.-% der insgesamt anwesenden Fettsäuren betragen. Die Zusammensetzung der Fettsäuregemische soll so bemessen sein, daß der Erweichungs- bzw. Schmelzpunkt oberhalb 30° C, vorzugsweise oberhalb 38° C liegt.

In der Komponente A können anstelle der Fettsäuren, vorzugsweise jedoch im Gemisch mit diesen, Fettalkohole bzw. Fettalkoholgemische mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen vorliegen. Geeignet sind insbesondere Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- und Stearylalkohol sowie deren Gemische. Sofern Gemische mit Fettsäuren verwendet werden, soll das Gewichtsverhältnis in der Komponente A von Fettalkohol zu Fettsäure 1 : 4 bis 1 : 1, vorzugsweise 1 : 3 bis 2 : 3 betragen. Die Zusammensetzung soll so bemessen sein, daß der Schmelzpunkt oberhalb 30° C, vorzugsweise oberhalb 38° C, liegt.

Für die Komponente (B) eignen sich wasserlösliche Polyäthylenglykole, die bei einer Temperatur oberhalb 30°C schmelzen und ein Molekulargewicht von 1 000 bis 20 000, vorzugsweise von 2 000 bis 10 000 aufweisen. Anstelle der Polyglykole oder im Gemisch mit diesen können auch plastifizierbare anionische und/oder nichtionische Tenside verwendet werden. Zu den geeigneten anionischen Tensiden zählen in erster Linie Fettalkoholsulfate und Fettalkoholpolyglykoläthersulfate, die sich von gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten und im Falle der Glykoläthersulfate 1 bis 4, vorzugsweise 2 Äthylenglykoläthergruppen enthalten. Weitere brauchbare anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate mit linearen C_9 - C_{14} -Alkylgruppen, Olefinsulfonate, die aus primären C_{12} - C_{18} -Olefinen durch SO_3 -Sulfonierung und anschließende alkalische Hydrolyse erhältlich sind, sowie α -Sulfofettsäureester, die sich von gesättigten C_{10} - C_{18} -Fettsäuren und C_1 - C_3 -Alkoholen ableiten. Die anionischen Tenside liegen vorzugsweise als Natriumsalze vor.

Als nichtionische, zur Verwendung in der Komponente B geeignete Tenside kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von primären oder sekundären, geradkettigen oder verzweigten Alkoholen, oder Diolen, Fettsäuren, Fettsäureamiden und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 100 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest enthalten. Besonders geeignet sind Polyglykolätherderivate, in denen die Zahl der Äthylenglykoläthergruppen 5 bis 80 beträgt und deren Kohlenwasserstoffreste sich von geradkettigen, primären Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder von Alkylphenolen mit einer geradkettigen, 8 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylkette ableiten.

Soweit Gemische aus Polyglykolen und anionischen bzw. nichtionischen Tensiden zur Verwendung kommen, kann das Gewichtsverhältnis von Polyglykol zu Tensid 10 : 1 bis 1 : 5 betragen.

Als Komponente C eignen sich wasserlösliche und in Wasser quellbare Stärkearten, insbesondere Kartoffelstärke, ferner Mais-, Reis- oder Weizenstärke. Weiterhin kommen partiell abgebaute Stärkearten in Frage. Als partiell abgebaute Stärke eignet sich insbesondere ein Stärkepräparat, das durch thermischen Abbau im Vakuum in Gegenwart geringer Mengen Säure erhältlich ist und ggf. nachträglich durch Umsetzung mit geringen Mengen Formaldehyd vernetzt wird. Derartige Stärkepräparate weisen in 5%iger wässriger Lösung bei 20° C eine Viskosität von 3 000 bis 6 000 cp, vorzugsweise 4 000 bis 5 000 cp auf und sind beispielsweise nach dem Verfahren gemäß Schweizer Patentschrift 256 502 erhältlich. Brauchbar sind ferner Stärkeäther, insbesondere Carboxymethylstärke in Form der Natriumsalze. Geeignete Carboxymethylstärke weist üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,05 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglucose-Einheit auf. Geeignete Stärkeester sind z. B. Stärkephosphate mit 0,05 bis 0,2 Phosphorsäureestergruppen pro Anhydroglukose-Einheit, insbesondere in Form der Natriumsalze. Auch Gemische aus Stärke, abgebauter Stärke, Stärkeäthern und -estern sind brauchbar.

Als Wirkstoffe, die zusammen mit den vorgenannten Komponenten zu homogenen Partikeln verarbeitet werden, zählen Bleichaktivatoren, Enzyme, optische Aufheller und Biocide sowie Duftstoffe. Bevorzugte Bestandteile sind Bleichaktivatoren und Enzyme.

Als Bleichaktivatoren, die mit Perverbindungen, insbesondere Perhydraten, Persäuren bilden, eignen sich N-Acyl-, O-Acyl-Verbindungen sowie Kohlensäure- bzw. Pyrokohlensäureester, deren Aktivierungswert für die Perverbindungen (= Titer) wenigstens 3, vorzugsweise wenigstens 4,5 ist. Dieser Aktivierungswert wird in folgender Weise bestimmt:

Lösungen, die 0,615 g/l $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (4 mMol/l) und 2,5 g/l $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ enthalten, werden nach Erwärmen auf 60 °C mit 4 mMol/l Aktivator versetzt und 5 Minuten unter Rühren auf der angegebenen Temperatur gehalten. Dann gibt man 100 ml dieser Flüssigkeit auf ein Gemisch von 250 g Eis und 15 ml Eisessig und titriert sofort nach Zugabe von 0,35 g Kaliumjodid mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und Stärke als Indikator; die dabei verbrauchte Menge an Thiosulfatlösung in ml ist der Aktivierungswert (= Titer); bei einer 100 %igen Aktivierung des eingesetzten Peroxids würde sie 8,0 ml ausmachen.

Von den unten noch zu beschreibenden Typen von Aktivatoren eignen sich besonders Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 70 °C, vorzugsweise wenigstens 100 °C und insbesondere von wenigstens 150 °C. Weiterhin soll das Äquivalentgewicht dieser Verbindungen (unter Äquivalentgewicht wird hier der Quotient aus dem Molekulargewicht und der Anzahl im Molekül vorhandener Acylreste bzw. Kohlensäure- oder Pyrokohlensäurereste verstanden) höchstens 170, vorzugsweise höchstens 130 und insbesondere höchstens 110 sein. Zu den erfindungsgemäß brauchbaren Aktivatoren gehören

a) die aus den DBP-Schriften 1 162 967 und 1 291 317 bekannten N-diacylierten und N,N'-tetraacylierten Amine wie z.B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin bzw. -äthylendiamin, N,N-Diacetylanilin und N,N-Diacetyl-p-toluidin bzw. 1,3-diacylierte Hydantoine, wie z.B. die Verbindungen 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin und 1,3-Dipropionyl-hydantoin;

- b) die aus der britischen Patentschrift 1 003 310 bekannten N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, beispielsweise die Verbindungen N-Methyl-N-mesyl-acetamid, N-Methyl-N-mesyl-benzamid, N-Methyl-N-mesyl-p-nitrobenzamid, und N-Methyl-N-mesyl-p-methoxybenzamid;
- c) die in der schweizerischen Patentschrift 407 387 beschriebener N-acylierten cyclischen Hydrazide, acylierten Triazole oder Urazole wie z.B. das Monoacetylmaleinsäurehydrazid;
- d) die in der DP-Anmeldung P 17 19 574.3-43 beschriebenen O,N,N-trisubstituierten Hydroxylamine wie z.B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-p-Methoxybenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-p-Nitrobenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin und O,N,N-Triacetylhydroxylamin;
- e) die aus der DOS 1 801 713 bekannten N,N'-Diacyl-sulfurylamide, beispielsweise N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid, und N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamid;
- f) die Triacylcyanurate, beispielsweise Triacetylcyanurat und Tribenzoylcyanurat der DAS 1 294 919;
- g) die aus der schweizerischen Patentschrift 347 930 bzw. der DBP-Schrift 893 049 bzw. der DOS 1 444 001 bekannten Carbon-säureanhydride wie z.B. Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 4-Chlorphthalsäureanhydrid;
- h) die aus der schweizerischen Patentschrift 348 682 bekannten Zuckerester, beispielsweise Glucosepentaacetat;
- i) die 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazolidine der DOS 1 801 141, beispielsweise die Verbindungen 1,3-Diformyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-dipropionyloxy-imidazolidin;
- j) die aus der DOS 1 594 865 bekannten Verbindungen Tetraacetyl-glykoluril und Tetrapropionylglykoluril;
- k) die in der DP-Anmeldung P 20 38 106.0 beschriebenen diacylierten 2,5-Diketopiperazine wie z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-Dipropionyl-2,5-diketopiperazin; 1,4-Dipropionyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin;

1) die in der DP-Anmeldung P 21 12 557.5 beschriebenen Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff bzw. 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff (2,4,6,8-Tetraaza-bicyclo-(3,3,1)-nonan-3,7-dion bzw. dessen 9,9-Dimethylderivat) insbesondere der Tetraacetyl- oder der Tetrapropionyl-propylendiharnstoff bzw. deren Dimethylderivate;

m) die Kohlensäureester der DOS 1 444 024, beispielsweise die Natriumsalze der p-(Äthoxycarbonyloxy)-benzoesäure und p-(Propoxycarbonyloxy)-benzolsulfonsäure.

Von besonderem praktischem Interesse sind die unter j) genannten acylierten Glykolurile.

Der Gehalt der teilchenförmigen Waschmittelzusätze an Bleichaktivatoren soll 75 Gew.-% nicht überschreiten. Vorzugsweise beträgt er 30 bis 60 Gew.-%.

Als optische Aufheller kommen beispielsweise die für Baumwolle geeigneten Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze in Frage. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diäthanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyäthylaminogruppe tragen. Als Aufheller für Polyamidfasern kommen solche vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline in Frage, beispielsweise die Verbindung 1-(p-Sulfamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Sulfamoylgruppe z.B. die Methoxycarbonyl-, 2-Methoxyäthoxycarbonyl-, die Acetylamino- oder die Vinylsulfonylgruppe tragen. Brauchbare Polyamidaufheller sind ferner die substituierten Aminocumarine, z.B. das 4-Methyl-7-dimethylamino- oder das 4-Methyl-7-diäthylaminocumarin. Weiterhin sind als Polyamidaufheller die Verbindungen 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyäthyl-2-benzimidazolyl)-äthylen und 1-Äthyl-3-phenyl-7-diäthylamino-carbostyryl brauchbar. Als Aufheller für Polyester- und Polyamidfasern sind die Verbindungen 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphtho[2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-äthylen geeignet. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryldiphenyls anwesend sein; z.B. die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-styryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Die einzusetzenden Enzyme stellen meist ein Gemisch von Proteasen, Amylasen und Lipasen dar. Von besonderem Interesse sind die aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* oder *Streptomyces griseus* gewonnenen Proteasen oder Amylasen, die gegenüber Alkali, Peroxyverbindungen und anionischen Tensiden relativ beständig und bei Temperaturen bis zu 70° C noch wirksam sind. Auch Kombinationen von Enzymen verschiedener Herkunft, insbesondere von Proteasen und Amylasen, sind geeignet.

Enzympräparate werden von den Herstellern meist als wäßrige Lösungen der Wirkstoffe oder als Pulver, Granulate bzw. als kaltzerstäubte Produkte in den Handel gebracht. Sie enthalten als Verschnittmittel vielfach Natriumsulfat, Natriumchlorid, Alkaliortho-, Pyro- oder Polyphosphate, Calcium- und Magnesiumsalze sowie staubbindende ölige oder pastenförmige nicht-ionische Tenside. Diese Bestandteile beeinträchtigen die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nicht.

Der Gehalt der teilchenförmigen Waschmittelzusätze an Enzymen soll 75 Gew.-% nicht überschreiten. Vorzugsweise beträgt er

Es können auch mehrere der vorstehend genannten Wirkstoffe gemeinsam in den teilchenförmigen Mitteln vorliegen, beispielsweise optische Aufheller zusammen mit Enzymen oder Biociden. Bleichaktivatoren werden vorzugsweise nicht im Gemisch mit anderen Wirkstoffen verwendet, um einen unmittelbaren Kontakt mit diesen zu vermeiden.

Der Gehalt der teilchenförmigen Waschmittelzusätze an optischen Aufhellern und Biociden soll zweckmäßigerweise 60 Gew.-% nicht überschreiten. Vorzugsweise beträgt er 1 bis 40 %.

Die aus den Komponenten A, B, C und den vorgenannten Wirkstoffen zusammengesetzten Partikel können in Form von Flocken, Nadeln, kleinen Preßlingen oder Granulaten vorliegen, wobei deren Durchmesser im Durchschnitt 0,1 bis 1 mm betragen soll. Die Herstellung derartiger Partikel kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Walzen, Extrudieren oder Granulieren erfolgen, woran sich erforderlichenfalls ein Vermahlen und Aussieben der zu feinen und zu groben Teile anschließt. Geeignet sind beispielsweise die in der Seifenindustrie üblichen Vorrichtungen zur Herstellung von Seifenpulver, -flocken oder -nadeln. Weiterhin kann man extrudierte, walzen- bzw. nadelförmige oder unregelmäßig geformte Teilchen in Rolltrommeln zu angenähert kugelförmigen Partikeln verformen und dadurch die Oberfläche zugunsten einer höheren Lagerbeständigkeit verkleinern.

Vorzugsweise sollen die Partikel angenähert in Tropfenform bis Kugelform vorliegen und zum mindesten 70 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 90 Gew.-% einen mittleren Durchmesser von 0,1 bis 1 mm aufweisen. Ihre Zusammensetzung soll weitgehend homogen, die Oberfläche glatt sein. Pulverpartikel, die diese Voraussetzungen erfüllen, sind in der Weise erhältlich, daß man den Wirkstoff und die übrigen Komponenten bei einer Temperatur, die oberhalb des Schmelzpunktes der Komponenten A und B liegt, homogenisiert und z.B. mittels einer Düse unter hohem Druck in einen Fallraum versprüht, in dem eine Tempera-

- 12 -

tur herrscht, die unter dem Erstarrungspunkt des Gemisches liegt. Die Öffnung der Sprühdüse soll einen Durchmesser von 0,3 bis 2,5, vorzugsweise von 0,6 bis 1,8 mm, aufweisen. Der Druck, mit dem die Schmelze der Düse zugeführt wird, soll 10 bis 30, vorzugsweise 15 bis 25 kg/cm² betragen. Anstelle einer Düse kann auch eine rotierende Sprühscheibe, die mit runden oder schlitzzartigen Austrittsöffnungen versehen sein kann, Verwendung finden. Die Umfangsgeschwindigkeit einer solchen Scheibe, die üblicherweise einen Durchmesser von 150 bis 300 mm aufweist und mit 800 bis 10 000 Touren pro Minute rotiert, soll 5 bis 150 m/sec., vorzugsweise 10 bis 100 m/sec. betragen. Der Fallraum, in dem die versprühten Teilchen erstarren, besteht zweckmäßigerweise aus einer zylindrischen Kammer, die mit Zuführungen für Kühlluft und einer am konischen Boden der Kammer angeordneten Austragsvorrichtung für das Pulver ausgerüstet ist. Die Kühlluft, deren Temperatur mindestens 10° C unter der Erstarrungstemperatur des Gemisches liegt und beispielsweise -10° bis +40° C beträgt, kann im Gleich- oder Gegenstrom geführt werden.

Bei Verwendung von Ausgangsmaterialien mit technischer Reinheit können die versprühten Teilchen eine Eigenfarbe aufweisen. Durch Zusatz von Farbstoffen oder Farbpigmenten vor der Zerstäubung oder Bestäuben der erhaltenen Körner mit Pigmenten, beispielsweise Titanoxid, kann die Eigenfarbe überdeckt bzw. geändert werden.

Die in der erfindungsgemäßen Weise zusammengesetzten, teilchenförmigen Waschmittelzusätze können mit in üblicher Weise zusammengesetzten pulverförmigen, insbesondere körnigen Waschmitteln vermischt werden. Besonders geeignet sind Waschmittel, bei denen die Korngröße der Waschmittelpartikel der Korngröße der erfindungsgemäßen Mittel entspricht.

Die Waschmittel können übliche anionische, zwitterionische und nichtionische Tenside, wasserenthärtend und komplexierend wirkende Gerüststoffe, Waschalkalien und vergrauungsverhütende Mittel enthalten. Bevorzugt werden Waschmittel verwendet, die bleichend wirkende Perverbindungen, insbesondere Natriumperborat enthalten. In derartigen bleichend wirkenden Gemischen weisen die erfindungsgemäßen Waschmittelzusätze eine hohe Lagerbeständigkeit auf. Gegebenenfalls können den Waschmitteln auch mehrere der erfindungsgemäßen Zusätze unterschiedlicher Zusammensetzung und mit unterschiedlichem Wirkstoffgehalt zugesetzt werden.

Beispiele 1 bis 11

Entsprechend der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung wurden technisch reine Palmitinsäure, enthaltend 2,5 Gew.-% Myristinsäure und 5 Gew.-% Stearinsäure (Komponente A) und Polyäthylenglykol, das ein Molekulargewicht von 10 000 und einen Schmelzpunkt von 63° C aufwies (Komponente B), bei 70° C aufgeschmolzen und anschließend die in der Tabelle aufgeführten Zusätze darin dispergiert. Die Schmelze wurde über eine Düse mit 1,5 mm Öffnungsdurchmesser mit einem Druck von 20 at in eine Zerstäubungskammer versprüht. Die Temperatur der eintretenden, im Gegenstrom geführten Kühlluft betrug 19° C, der austretenden Luft 21° C. Das Sprühpulver wies überwiegend eine Kugelstruktur auf und ergab bei einer Siebanalyse die folgende Kornverteilung: über 1,6 mm = 3 %; 1,2 - 0,2 mm = 96,5 %; unter 0,2 mm = 0,5 %. Die mittlere Korngröße betrug 1,3 mm.

Die Lösungseigenschaften wurden in der Weise bestimmt, daß 1 g des erhaltenen Sprühpulvers in 1 Liter Leitungswasser von 16° dH bzw. in 1 Liter einer wäßrigen Lösung, die 0,2 Gew.-% Pentanatriumtripolyphosphat und 0,1 Gew.-% Na-n-Dodecylbenzolsulfonat gelöst enthielt (sog. WAS-Lösung), eingetragen. Die Temperatur des Wassers bzw. der Lösung betrug 40 °C. Nach 15 Minuten, während der die Flüssigkeit mit einem Magnetrührer (Länge des mit Feflon beschichteten Rührstabes 30 mm, Durchmesser 7 mm) mit einer Umdrehungszahl von 300 Touren/Minute gerührt wurde, filtrierte man die Flüssigkeit durch Metallsiebe mit 0,2 und 0,1 mm Maschenweite. Auf dem Sieb mit 0,2 mm Maschenweite verblieb kein Rückstand. Der auf dem Sieb mit 0,1 mm Maschenweite angesammelte Rückstand wurde nach dem Trocknen gravimetrisch bestimmt. Zum Vergleich wurde ein in gleicher Weise hergestelltes Sprühprodukt herangezogen, das die Komponente C nicht enthielt. Der in der Tabelle 1 angegebene Faktor gibt das Vielfache derjenigen Gewichtsmenge an, die bei Verwendung eines Sprühproduktes ohne Mischungskomponente C unter gleichen Versuchsbedingungen in Lösung geht.

Die verwendete Carboxymethylstärke wies einen Substitutionsgrad von 0,2 auf. Das mit "depoly. Stärke" bezeichnete Produkt bestand aus einer mit Hilfe von verdünnter Säure partiell abgebauten, kaltwasserlöslichen Stärke. Die Abkürzung TAGU steht für Tetraacetylglukuril.

Beispiel	A %	B %	C %	Wirkstoff %	Faktor Wasser 40° C WAS-Lösung 40° C
-	30°	20	-	50 TAGU	1
1	29	20	1 Kartoffelstärke	50 TAGU	1,2
2	27	18	5 Kartoffelstärke	50 TAGU	1,4
3	24	16	10 Kartoffelstärke	50 TAGU	1,8
4	18	12	20 Kartoffelstärke	50 TAGU	2,1
5	29	20	1 Carboxymethylstärke	50 TAGU	1,5
6	27	18	5 "	50 TAGU	3,3
7	24	16	10 "	50 TAGU	4,8
8	18	12	20 "	50 TAGU	4,8
9	29	20	1 depoly. Stärke	50 TAGU	1,3
10	35	25	20 Kartoffelstärke	20 Protease	1,8
11	40	30	10 Carboxymethylstärke	20 Protease	2,9

Tab. 1

Zur Prüfung der Lagerbeständigkeit wurden folgende Gemische hergestellt (in Gew.-%):

- 20,0 % Sprühprodukt gemäß Beispiel 3
- 10,0 % Natriumperborat-tetrahydrat
- 7,0 % n-Dodecylbenzolsulfonat (Na-Salz)
- 2,0 % Oleylalkohol mit 10 Äthylenglykoläthergruppen
- 35,0 % Pentanatriumtriphosphat
- 6,0 % Soda
- 3,5 % Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$)
- 2,5 % Magnesiumsilikat
- 0,2 % Na-Äthylendiaminotetraacetat
- 0,3 % optische Aufheller
- 1,0 % Natrium-Carboxymethylcellulose
- 7,5 % Wasser

Die an 3. bis 10. Stelle aufgeführten Bestandteile waren durch Heißsprühtrocknung eines flüssigen Konzentrates in Pulverform überführt worden. Das Gemisch wurde in Faltschachteln mit 650 g Inhalt abgefüllt und bei 20° und 70 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Während des Beobachtungszeitraumes von 10 Wochen trat kein Rückgang des verfügbaren Aktivsaurestoffes ein.

Für Vergleichsversuche wurden die Pakete im Klimaschrank bei 30° C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Zum Vergleich diente (a) ein Waschmittel gleicher Zusammensetzung, bei dem das Tetraacetylglykoluril jedoch nicht in die aus Fettsäure und Polyglykol bestehende Pulverpartikel eingeschmolzen, sondern dem Waschmittel vor dem Versprühen des flüssigen Konzentrates zugesetzt wurde.

17.
In einem zweiten Vergleichsversuch (b) wurde ein mit Stearinsäure umhülltes Tetraacetylglykoluril verwendet, zu dessen Herstellung 75 g Tetraacetylglykoluril auf einem Granulierteller mit einer Lösung von 25 g Stearinsäure in 75 ml Tetrachlorkohlenstoff besprüht und bis zur Entfernung des Lösungsmittels nachgranuliert wurde. Die Siebzahlen dieses Granulates lauten: über 1,6 mm = 1 %; 1,6 - 0,2 mm = 55 %; unter 0,2 mm = 44 %.

In einem weiteren, nicht zum Stande der Technik zählenden Vergleichsversuch (c) wurden, entsprechend der im Beispiel angegebenen Arbeitsweise, 40 Gewichtsteile Tetraacetylglykoluril in 60 g geschmolzenem Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 10 000 dispergiert und versprüht. Die Siebanalyse des aus kugelförmigen Teilchen bestehenden Pulvers ergab: über 1,6 mm = 1 %; 1,6 - 0,2 mm 98 %; unter 0,2 mm = 1 %.

In der gleichen Weise wurden 50 Gewichtsteile Tetraacetylglykoluril in einer Schmelze von 50 Gewichtsteilen eines mit 30 Mol Äthylenoxid umgesetzten Kokosfettalkohols (Kettenlänge $C_{12}-C_{16}$) dispergiert und versprüht (Versuch d). Es wurden folgende Siebfraktionen erhalten: über 1,6 mm = 1 %; 1,6 - 0,2 mm = 97 %; unter 0,2 mm = 2 %.

In wöchentlichen Abständen wurde der Anteil des noch wirksamen Perborats titrimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Beispiel	Komponente	% Perborat nach Wochen				
		1	2	3	4	5
3	(siehe Beispiel)	97	94	90	80	62
a	-	82	54	23	1	-
b	Stearinsäure	86	59	22	3	-
c	Polyglykol	90	65	20	-	-
d	äthoxylierter Fettalkohol	77	27	5	-	-

Tab. 2

Die Vergleichsversuche zeigen die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Mittel.

Beispiele 12 - 14

Es wurden folgende Gemische durch Aufschmelzen und Versprühen in der in Beispiel 1 angegebenen Weise hergestellt (ÄO bedeutet angelagertes Äthylenoxid).

	B e i s p i e l e		
	12	13	14
TAGU	50	50	50
(A) Palmitinsäure	18	15	15
(A) Stearinsäure	17	15	15
(A) Talgalkohol	10	-	7,5
(B) Talgalkohol + 5 ÄO	-	10	-
(B) Na-Cocosfettalkoholsulfat	-	-	7,5
(C) Carboxymethylstärke	5	10	5

Tab. 2

Die Mittel lösten sich innerhalb von 10 Min. in einer auf 40° erwärmten, 0,2 % Natriumtripolyphosphat und 0,1 % Na-Dodecylbenzolsulfonat enthaltenden Lösung auf, so daß beim Filtrieren durch ein Sieb mit 0,2 mm Maschenweite keine Rückstände hinterblieben.

- 19.

2406410

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Lagerbeständiger, leichtlöslicher Waschmittelzusatz in Teilchenform, der einen die Wasch-, Bleich- oder biocide Wirkung verstärkenden in ein Hüllmaterial eingebetteten Wirkstoff enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Hüllmaterial zu

- A) 20 - 70 % aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Fettsäuren und Fettalkohole mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30°C ,
- B) 10 - 50 % aus mindestens einer wasserlöslichen Verbindung aus der Klasse der Polyglykole und der nichtionischen und anionischen Waschaktivsubstanzen
- C) 1 - 40 % aus mindestens einer wasserlöslichen Verbindung aus der Klasse der nativen oder partiell abgebauten Stärke, Stärkeäther und Stärkeester besteht,

wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente A : B 5 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 3 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch der Komponenten A und B einen Schmelzpunkt von oberhalb 30°C , vorzugsweise oberhalb 38°C , aufweist.

3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B aus einem Polyglykol vom Molekulargewicht 2 000 bis 10 000 besteht.

4. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B aus einem Fettalkoholsulfat oder Fettalkoholpolyglykoläthersulfat besteht, die sich von gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten und im Falle der Äthersulfate 1 bis 4 Äthylenglykoläthergruppen enthalten.

. 20.

5. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B aus Polyglykolätherderivaten von Alkoholen, Diolen, Fettsäuren, Fettsäureamiden und Alkylphenolen mit 3 bis 100 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Kohlenwasserstoffrest bestehen.

6. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B aus Polyglykolätherderivaten besteht, in denen die Zahl der Äthylenglykoläthergruppen 5 bis 80 beträgt und deren Kohlenwasserstoffreste sich von geradkettigen, primären Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder von Alkylphenolen mit einer geradkettigen, 8 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylkette ableiten.

7. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C aus Kartoffelstärke besteht.

8. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C aus Carboxymethylstärke in Form des Natriumsalzes besteht.

9. Mittel nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der in die Mischung der Komponenten A, B und C eingebettete Wirkstoff aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Bleichaktivatoren, der Enzyme, der optischen Aufheller und der Biocide besteht.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator aus Tetraacetylglukoluril besteht.

11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Bleichaktivator 30 - 60 Gew.-% beträgt.

12. Verfahren zur Herstellung der Mittel nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das geschmolzene, homogene Gemisch mittels einer Düse, deren Öffnung einen Durchmesser von 0,3 bis 2,5 mm, vorzugsweise von 0,6 bis 1,8 mm aufweist, unter einem Druck von 10 bis 30 kg/cm², vorzugsweise 15 bis 25 kg/cm², in einen Fallraum versprüht, in dem eine Temperatur herrscht, die mindestens 10° C unter dem Erstarrungspunkt des Gemisches liegt.

509834/1007

- 21.

2406410

13. Verfahren zur Herstellung der Mittel nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das geschmolzene, homogene Gemisch mittels einer Sprühscheibe, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 bis 150 m/sec., vorzugsweise von 10 bis 100 m/sec. rotiert, in einen Fallraum versprüht, in dem eine Temperatur herrscht, die mindestens 10°C unter dem Erstarrungspunkt des Gemisches liegt.

509834/1007